

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click **Display Selected**.
- To print/save clean copies of selected records from browser click **Print/Save Selected**.
- To have records sent as hardcopy or via email, click **Send Results**.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	Print/Save Selected	Send Results	Display Selected	Format Free
<input checked="" type="checkbox"/> Clear Selections				

1. ☐ 3/3,AB/1

003173634

WPI Acc No: 1981-34180D/198119

Trivalent chromium coating solns. for zinc and cadmium
surfaces - prepd. by mixing blue and green trivalent chromium ion solns.

Patent Assignee: ROHCO INC (ROHC-N)

Inventor: BURDT D M; GUHDE D J

Number of Countries: 005 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
US 4263059	A	19810421				198119 B
GB 2065721	A	19810701				198127
DE 3038699	A	19810702				198128
FR 2473070	A	19810710				198135
JP 56098481	A	19810807	JP 80180295	A	19801219	198138
GB 2065721	B	19830216				198307
JP 88015991	B	19880407				198818

Priority Applications (No Type Date): US 79106093 A 19791221

Abstract (Basic): US 4263059 A

The coating soln. contains Cr(3+) ions, fluoride ions, and an acid. The soln. is prepd. by mixing green and blue Cr(3+) ion solns., the latter having pH less than 1 and contg. fluoride ions and an acid (pref. nitric acid).

A coating for Zn or Zn alloy surfaces is prepd. by (i) preparing a green Cr(3+) ion concentrate by reducing an aq. soln. of Cr(6+) ions with pref. an alkali metal sulphite or trisulphite and raising the pH to 2-4, (ii) preparing a blue Cr(3+) concentrate by reducing as in (i), mixing with a soluble fluoride cpd. and an acid, (iii) adding blue and green solns. to water to form coating soln. The soln. is applied to a metal surface, which is then rinsed with water and dried.

The process is easily controlled and the soln. can be used on many types of Zn plate. The treated metal has good paint adhesion and corrosion resistance. No harmful Cr(6+) ions are discharged as part of the effluent.

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2002 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	Print/Save Selected	Send Results	Display Selected	Format Free
<input checked="" type="checkbox"/> Clear Selections				

© 2002 The Dialog Corporation plc

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-15991

⑪ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)4月7日

C 23 C 22/34

8520-4K

発明の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 亜鉛、その合金またはカドミウム表面を処理する水性、酸性クロム
酸塩被覆溶液およびその製造方法

⑯ 特 願 昭55-180295

⑰ 公 開 昭56-98481

⑱ 出 願 昭55(1980)12月19日

⑲ 昭56(1981)8月7日

優先権主張 ⑳ 1979年12月21日㉑ 米国(US)㉒ 106093

㉓ 発 明 者 ドナルド・ジェイ・グ アメリカ合衆国オハイオ州44119ユークリッド・イース
ード ト・ワンハンドレッドナインティワン・ストリート160
㉔ 発 明 者 デール・エム・パーツ アメリカ合衆国オハイオ州44070ノース・オルムステッ
ド・ジョーゼット・アベニュー4576
㉕ 出 願 人 ローコ・インコーポレ アメリカ合衆国オハイオ州44102クリーブランド・ウエス
ーテッド ト・セブンティファースト・ストリート3203
㉖ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名
審 査 官 山 田 充
㉗ 参 考 文 献 特開 昭54-142141 (JP, A)

1

⑳ 特許請求の範囲

1 緑色三価クロムイオン溶液を青色三価クロム
イオン溶液と混合して作った、クロムイオンとし
て実質的に存在する三価クロム、弗化物イオン、
および酸からなることを特徴とする亜鉛、その合
金またはカドミウム表面を処理する水性酸性クロ
ム酸塩被覆溶液。

2 緑色三価クロムイオン含有溶液を六価クロム
含有溶液の還元により得る特許請求の範囲第1項
記載の亜鉛、その合金またはカドミウム表面を処
理する水性酸性クロム酸塩被覆溶液。

3 青色三価クロムイオン含有溶液は1以下のpH
を有し、かつ三価クロム、弗化物イオンおよび酸
からなる特許請求の範囲第1項記載の亜鉛、その
合金またはカドミウム表面を処理する水性酸性ク
ロム酸塩被覆溶液。

4 酸を硝酸とする特許請求の範囲第3項記載の
亜鉛、その合金またはカドミウム表面を処理する
水性酸性クロム酸塩被覆溶液。

5 三価クロムイオンを、六価クロム含有溶液を
アルキル金属亜硫酸塩または重亜硫酸塩で還元し
て得る特許請求の範囲第3項記載の亜鉛、その合

2

金またはカドミウム表面を処理する水性酸性クロ
ム酸塩被覆溶液。

6 緑色三価クロムイオン対青色三価クロムイオ
ンの重量比を約1:10~約10:1の範囲とする特
許請求の範囲第1項記載の亜鉛、その合金または
カドミウム表面を処理する水性酸性クロム酸塩被
覆溶液。

7 溶液には重量でほぼ等量の緑色および青色三
価クロムイオンを含有する特許請求の範囲第1項
記載の亜鉛、その合金またはカドミウム表面を処
理する水性酸性クロム酸塩被覆溶液。

8 a 六価クロムの水溶液を、六価クロムのす
べてを三価クロムに還元するのに十分な還元剤
で還元し、塩基で溶液のpHを2~4の範囲にし
て緑色三価クロムイオン濃厚溶液を生成し、

b 六価クロムの水溶液を六価クロムのすべてを
三価クロムに還元するのに十分な還元剤で還元
し、この還元クロムイオン含有溶液を可溶性弗
化物化合物および酸と混合して青色濃厚溶液を
生成し、および

c 上記a)工程で得られた濃厚溶液の1部を上
記b)工程で得た青色濃厚溶液と共に水に添加

して被覆溶液を形成する工程からなることを特徴とする亜鉛、その合金またはカドミウム表面を処理する水性酸性クロム酸塩被覆溶液の製造方法。

9 還元剤をアルカリ金属亜硫酸塩または重亜硫酸塩とする特許請求の範囲第8項記載の亜鉛、その合金またはカドミウム表面を処理する水性酸性クロム酸塩被覆溶液の製造方法。

10 酸を鉍酸とする特許請求の範囲第8項記載の亜鉛、その合金またはカドミウム表面を処理する水性酸性クロム酸塩被覆溶液の製造方法。

11 青色三価クロムイオン溶液は三価クロム、弗化物イオンおよび硝酸からなる特許請求の範囲第8項記載の亜鉛、その合金またはカドミウム表面を処理する水性酸性クロム酸塩被覆溶液の製造方法。

12 緑色三価クロムイオン対青色三価クロムイオンの重量比を約1:10~10:1の範囲とする特許請求の範囲第8項記載の亜鉛、その合金またはカドミウム表面を処理する水性酸性クロム酸塩被覆溶液の製造方法。

13 緑色三価クロムイオン濃厚溶液を青色三価クロムイオン濃厚溶液と共に水に添加して作った、クロムイオンとして実質的に存在する三価クロム、弗化物イオンおよび酸からなる水性酸性クロム酸塩被覆溶液を亜鉛、亜鉛合金またはカドミウム表面と接触させることを特徴とする亜鉛、その合金またはカドミウム表面にクロム被覆を形成する方法。

14 三価クロム濃厚溶液は三価クロム、弗化物イオンおよび酸からなる特許請求の範囲第13項記載の亜鉛、その合金またはカドミウム表面にクロム被覆を形成する方法。

15 緑色三価クロムイオン溶液を青色三価クロムイオン溶液と混合して作った、クロムイオンとして実質的に存在する三価クロム、弗化物イオンおよび酸からなる水性酸性クロム酸塩被覆溶液で処理した亜鉛、その合金またはカドミウム表面を有する金属物品。

16 溶液に過酸化物を含有させた特許請求の範囲第1項記載の亜鉛、その合金またはカドミウム表面を処理する水性酸性クロム酸塩被覆溶液。

17 水性酸性クロム酸塩被覆溶液に過酸化物を含有させた特許請求の範囲第13項記載の亜鉛、

その合金またはカドミウム表面にクロム被覆を形成する方法。

発明の詳細な説明

本発明は亜鉛、亜鉛合金およびカドミウム表面を処理するための三価クロムを含有する被覆溶液、特に緑および青色三価クロムイオン溶液の混合物からなる新規な酸性被覆溶液に関する。また、本発明は亜鉛、亜鉛合金およびカドミウム表面にクロム酸塩を堆積する方法、およびクロム酸塩を被覆した亜鉛、亜鉛合金またはカドミウム表面を有する金属物品に関する。

金属表面上の種々の加工被覆 (conversion coatings) は金属を腐食から保護し、かつ被覆した乾燥有機仕上塗膜の付着性を改良するために基材として作用する被覆を形成する目的のために従来において提案されている。かかる加工被覆は、表面を該表面と反応して所望の被覆を形成する種類の化学薬品の溶液で処理することによつて被着する。一般に使用されている加工被覆組成物には、20 燐酸塩およびクロム酸塩水溶液がある。最も簡単な燐酸塩組成物には、例えばアルカリ金属燐酸塩の溶液からなり、かつ金属表面で鉄と反応して燐酸鉄被覆を形成する、いわゆる鉄燐酸塩類がある。

25 また、亜鉛および亜鉛ベースド合金の表面を六価クロムを含有する酸性溶液で処理することによつて腐食から保護できることは古くから知られている。表面における溶液の作用は、溶液が初めに少量の三価クロムを含有する場合に促進すること、および三価クロムの化合物を添加してまたは30 好ましくは少量の適当な還元剤を添加してこの三価クロムを導入することが提案されている。溶液を用いる場合には、多くの三価クロムが亜鉛表面における六価クロムの還元によつて形成し、このために三価クロムの濃度が徐々に増加し、最終的に溶液は被覆の品位にかかる溶液の劣化作用を与えるようになった時に廃棄する。三価クロムおよび六価クロムの混合物を含有する溶液については、例えば米国特許第3880772; 3795549; 3553034; 3404046; 3090710; 2911332; および2902392号明細書に記載されている。

クロムが三価状態である溶液で亜鉛表面を処理する方法については、例えば米国特許第3932198; 3647569; 3501352; および2559878号に

記載されている。

従来のクロム溶液およびこれから得られた被覆は亜鉛めつき工業の要件と常に一致しないために完全に満足するものではない。クロム含有溶液の重要な要件の一つは金属表面に澄んだ薄青色仕上を与える溶液の能力である。従来において、シアン化物含有溶液からめつきした亜鉛にこの仕上を達成することは、六価クロム化合物を包含する普通のクロム酸塩をしばしば硝酸塩、弗化物、硫酸塩等の如き他の種類の化合物と組合せて使用する比較的に容易な方法である。しかしながら、アルカリ非シアン化物タイプの亜鉛めつき浴の出現によつて、クロム化後亜鉛の適当な仕上処理が困難になった。一般に、この困難性は共堆積 (codeposition) によりおよび亜鉛光沢剤成分からの比較的多量の有機材料の混入により生ずるものと思われる。

クロム化 (chromating) における他の問題は、クロム化した場合に亜鉛めつきの黒色汚染を生ずるめつき浴の鉄汚染に関する問題である。この問題はシアン化物含有浴から転化したアルカリ非シアン化物浴においてしばしば遭遇する。一般に、シアン化物はフェロシアン化物状態の錯化鉄を比較的に多量の割合で含有する。浴の遊離シアン化物濃度がほぼ零になる場合には、これらのフェロシアン化物は電解中分解して鉄が亜鉛堆積物に共堆積する。また、この問題は添加システムの 1 部として強いキレート化剤または錯生成剤を用いる非シアン化物亜鉛浴に生ずる。一般に、この場合における鉄源は上記酸の酸洗いタンクからの溶解鉄の作用である。鉄汚染問題は pH が十分に低い酸亜鉛めつき浴に極めてしばしば遭遇し、かかる鉄は加工する部品の非めつき区域からまたはめつきタンクの底に布設する部品から浴に溶解することができる。一般に、黒色汚染は通常のクロム塩類に使用する六価クロム化合物が共堆積鉄と反応して黒色酸化鉄を形成することによるものと思われる。

六価クロムタイプ溶液の他の欠点は廃棄物の場所である。クロム塩類は著しい汚染物質であることから、最近において水汚染問題が起きている。水質基準を満足するために、しばしば廃水を多段階精製セクションに作用させてクロム塩類を流出物から除去する必要がある。このセクションにお

る代表的なタイプとしては任意の六価クロムを三価クロムに還元する工程および例えば石灰による沈殿工程を包含している。この沈殿は流出水のクロム塩含有量を減少するが、しかしこの工程は経費を要する。

上述するクロム酸塩仕上によつて観察される他の問題は、ある種のペイントをクロム塩被覆に被着、特に吹付ける場合に付着特性が望ましくないことである。

クロムイオンとして実質的に存在する三価クロム、弗化物イオン、硝酸以外の酸、および無機ハロゲン化物または過酸化物の如き酸化物を含有するクロム酸塩被覆溶液については米国特許第 4171231 号明細書に記載されている。

かかる溶液は所望の薄くかつ澄んだ青色のクロム酸塩仕上を得られるが、しかし浴に酸化剤の不存在において許容されうるクロム酸塩被覆を堆積する。

本発明においては表面に対して優れた耐腐食性を付与する亜鉛めつきおよびカドミウム表面のすべてのタイプに極めて望ましい透明な薄青クロム酸塩仕上を、実質的にクロムイオンとして存在する三価クロムからなり、しかも過酸化物または他の酸化剤を必要としない水性酸性被覆溶液により得られることを確めた。三価クロムの外に、浴には弗化物イオンおよびある種の酸を含有する。浴を形成するのに用いる三価クロムは緑色および青色三価クロムの混合物である。緑色三価クロム溶液は、六価クロムを三価クロムにすべて還元するのに十分な還元剤で六価クロムの水溶液を還元し、および pH を 2~4 に調節することによつて作ることができる。青色三価クロムは、六価クロムを三価クロムに殆んどすべて還元するのに十分な還元剤で六価クロムを還元し、しかる後に弗化物イオンおよび酸を添加 (pH < 1) することによつて作ることができる。本発明の水性酸性被覆溶液は広い操作範囲にわたつてすべてのタイプの亜鉛めつきに満足な単一浸漬クロム酸塩仕上を達成できることを確めた。本発明の酸性被覆水溶液で処理した亜鉛、亜鉛合金またはカドミウム表面を有する金属物品は望ましい透明な薄青色仕上および優れた耐腐食性を示す。

亜鉛または亜鉛合金表面を処理するのに用いる本発明の水性酸性被覆水溶液はクロムイオンとし

て実質的に存在する三価クロム、弗化物イオンおよび酸の混合物からなる。三価クロム溶液源としては、例えば硫酸クロム(Ⅲ)または硝酸クロム(Ⅲ)の溶液を用いることができるが、しかし好ましい三価クロム溶液は六価クロム含有水溶液の還元によつて作る。六価クロムの種々の水溶性または水分散性源は、六価クロムにより導入される陰イオンまたは陽イオンが溶液自体に、または被覆亜鉛またはカドミウム表面に有害作用を与えないという条件で、三価クロム溶液の製造に用いることができる。六価クロム材料としては、例えばクロム酸(CrO_3)；クロム酸ナトリウムおよびクロム酸カリウムの如きアルカリ金属クロム酸塩；重クロム酸ナトリウムおよび重クロム酸カリウムの如きアルカリ重クロム酸塩等を用いることができる。

六価クロムを有機および無機還元剤で還元する方法は一般に当業技術において知られている。例えば、米国特許第3063877号および3501352号明細書には三酸化クロムをホルムアルデヒドおよびブチルアルコールの如きアルデヒド類およびアルコール類で還元する方法が記載されている。しかしながら、これらの米国特許において用いられている還元剤の量は本発明において必要としている六価クロムを完全に還元するためには不十分である。従つて、本発明において用いる還元剤の量は六価クロムを三価クロムに完全に還元するのに少なくとも必要な量にする。

適当な無機還元剤としては、例えばアルカリ金属沃化物、第一鉄塩、二酸化硫黄、過酸化水素、およびアルカリ金属の亜硫酸塩、重亜硫酸塩およびメタ重亜硫酸塩を挙げることができ、アルカリ金属重亜硫酸塩、特にナトリウムおよびカリウムメタ重亜硫酸塩が好ましい。上述するように、還元剤は六価クロムを三価クロムに完全に還元するのに十分な量で使用する。一般に、亜硫酸塩または重亜硫酸塩の使用量は六価クロムを三価クロムに完全に還元するのに要する化学量論的質量またはこれより1%以下の過剰(重量で)の割合にする。しかしながら、過剰の亜硫酸塩は本発明に悪影響を及ぼさない。

本発明の被覆溶液を作るのに用いることのできる三価クロム溶液を作るのに好ましい方法については英国特許第1461244号明細書および米国特許

第4171231号明細書に記載されている。クロム酸フレークの如き六価クロム源を水に溶解し、還元剤を徐々に添加して反応の熱を制御して反応混合物を所望温度に維持する。添加をより速やかに行う場合には、冷却を必要とする。

本発明の三価クロム溶液の特徴は、この三価クロム溶液を2種の異なる三価クロム溶液、すなわち、緑色クロム溶液および青色クロム溶液を混合して作ることである。緑色溶液は上述するように六価クロムを還元して作る。他の例において、緑色三価クロム溶液は $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Cr}_2(\text{NO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の如き三価クロム塩の濃厚溶液から水酸化ナトリウムの如き塩基を添加してかかる濃厚溶液のpHを約3~4に上昇させることによつて作るすることができる。必要とする水酸化ナトリウムの最大量は濃厚溶液における硫酸クロム(Ⅲ)の各モルに対しておよび硝酸クロム(Ⅲ)の各2モルに対して約3モルにする。

青色三価クロム溶液は六価クロム源を水に溶解し、還元剤を所望とする温度で反応混合物の熱を制御し、かつ六価クロムを三価クロムに還元するのに十分な割合で添加し、しかる後に弗化物イオンおよび酸を添加してpHを1以下にすることによつて作るすることができる。

本発明の青色三価クロム溶液における弗化物イオン源としては、弗化物イオンが溶液の性能に悪影響を与えることなく導入するイオンであれば任意の可溶性弗化物化合物を用いることができる。金属弗化物または弗化アンモニウムを用いることができる。代表的な弗化物材料としては、例えば弗化水素酸およびアルカリ金属弗化物およびアルカリ金属弗化水素、例えば弗化ナトリウム、弗化アンモニウム、弗化水素ナトリウム、弗化水素アンモニウム等を包含する。できるだけ高い水溶性が望ましいから、重弗化ナトリウムまたはアンモニウムの如き可溶性の高い弗化物が好ましい。

本発明において用いる青色溶液の製造に使用する酸としては、例えば有機酸、鉱酸またはその混合物を用いることができる。使用しうる有機酸としては、例えばギ酸、酢酸およびプロピオン酸を包含する。また、使用し得る酸としては例えば硝酸、硫酸、塩化水素酸、弗化水素酸、スルファミン酸および磷酸を包含する。酸はpHを2以下、好ましくは1.0以下に減少するのに十分な割合で青

色濃厚溶液に導入する。

また、青色三価クロム溶液は $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の如き三価クロム塩類を水に溶解し、必要ならば酸および重弗化アンモニウムを添加して溶液のpHを2以下、好ましくは1以下に調節して作ることができる。また、青色三価硝酸クロム濃厚溶液はクロム酸、過酸化水素および硝酸から作ることができる。塩基による中和は緑色三価クロム濃厚溶液を生成する。

また、本発明のクロム溶液は過酸化水素、過酸化尿素の如き有機過酸化物；または過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化亜鉛、過酸化ストロンチウム、過酸化バリウムまたは過酸化鉛の如き金属過酸化物のようなある種の過酸化物を含有することができる。一般に、過酸化水素は被覆溶液の性能に悪影響を与える任意の異物イオンを導入しないから好ましい。また、一般に過酸化物は使用前にクロム溶液に添加し、クロム酸塩堆積物の品位を制御する必要がある場合には幾分かの過酸化物を使用液に添加することができる。過酸化物は浴1ℓ当り50gまでの分量で存在させることができる。

また、本発明の水性酸性被覆溶液は少量の陽イオン潤湿剤を含有させることができる。潤湿剤は被覆溶液の安定を向上させ、かつ亜鉛または亜鉛合金表面を不動にしてクロム酸塩被覆表面に対する腐食保護を向上する。

本発明の被覆溶液に含有するのに好ましい陽イオン潤湿剤のタイプは、例えば脂肪族アミン類から誘導した潤湿剤、特に商品名「アルモヒブ (Armohib) 25」、「アルモヒブ28」および「アルモヒブ31」でアルマク コンパニー (Armak Co.) から販売されている一連のアミンベースド陽イオン潤湿剤を包含する。

一般に、本発明の水性酸性被覆溶液は三価イオン1ℓ当り約0.1～約1g、好ましくは約0.3～約0.7gの割合で含有する。

次に本発明の酸性三価クロム水溶液の製造を説明する例について記載する。これらの例において特に記載しない限りすべての「部」および「%」は重量で示す。

例 1

(青色溶液)

本例において、溶液を下記に示す割合の成分を

混合して作った：

CrⅢ化合物 (94g/ℓのクロム酸を86.5g/ℓのメタ重亜硫酸カリウムおよび64g/ℓのメタ重亜硫酸ナトリウムと水中で反応させて生成した) 1.1%V/V
96%硫酸 3cc/ℓ
重弗化アンモニウム 3.6g/ℓ
有機添加剤 (32cc/ℓの「アルモヒブ25」(アクゾナケミカルスから入手したアミン潤湿剤) を水に溶解した溶液) 0.25ml/ℓ

例 2

(青色溶液)

硫酸の代りに同じ量の硝酸 (67%) を用いる以外は上記例1を繰返し行つた。

例 3

(青色溶液)

28.4部の水に、4.2部の三酸化クロムおよび24.4部の25%メタ重亜硫酸ナトリウム水溶液を約52°C (約125°F) の温度に維持しながら添加した。この溶液に、40部の硝酸 (67%) および3部の重弗化アンモニウムを添加した。pH1を有する青色三価クロム溶液を得た。

例 4

(緑色溶液)

71.4部の水、4.2部の三酸化クロムおよび44.4部の25%メタ重亜硫酸ナトリウム水溶液の混合物を冷却しながら攪拌して約52°C (約125°F) の温度に維持した。pH3～4の緑色三価クロム溶液を得た。

例 5

(青色溶液)

本例においては、溶液を下記に示す割合の成分を混合して作った：

硫酸クロム (Ⅲ) 水溶液に含有した Cr^{III} 0.5g/ℓ
96%硝酸 3cc/ℓ
重弗化アンモニウム 3.6g/ℓ
例1の有機添加剤 0.25ml/ℓ

Cr^{III} を適当に水和するために、この溶液を使用前に約80°Cに加熱した。

例 6

硫酸の代りに4cc/ℓの濃厚塩化水素酸を用いる以外は例1を同様に繰返し行つた。

例 7

硫酸の代りに55cc/ℓの85%磷酸を用いる以外は例6を繰返し行つた。

例 8

硫酸の代りに7g/ℓのスルファミン酸を用いる以外は例1を繰返し行つた。

例 9

32cc/ℓの「アルモヒブ28」水溶液の有機添加剤を用いる以外は例1を繰返し行つた。

例 10

溶液に有機添加剤を添加しない以外は例1を繰返し行つた。

例 11

溶液に有機添加剤を添加しない以外は例5を繰返し行つた。

例 12

三価クロム源を酢酸クロム(Ⅲ)水溶液状態のクロム(Ⅲ)約0.5g/ℓとする以外は例5を繰返し行つた。

例 13

0.2V/Vの35%過酸化水素を溶液に添加する以外は例1を繰返し行つた。

例 14

0.2%V/Vの35%過酸化水素を溶液に添加する以外は例5を繰返し行つた。

本発明の溶液は青色三価クロム溶液を緑色三価クロム溶液と混合して作つた。本発明の溶液に含有させる青色および緑色クロムの量は、一般に青色クロム対緑色クロムの重量比を約1:10~約10:1の範囲にすることができるけれども、広範囲にわたつて変化させることができる。かかる2種のクロム状態の正確な化学的性質については明らかでないが、耐腐食性の如き本発明の溶液から堆積した被覆の特性は、緑色または青色クロム酸塩溶液の単独使用から堆積した被覆の特性と比較して著しく向上していることを確めた。

次に本発明の溶液についての例を示す。これらの例に記載するすべての「部」および「%」は容量で示す。

例 A

上記例3の溶液

上記例4の溶液

水

例 B

部

1.5

1.5

97

部

10

1.5

88.5

5 例 C

部

1.5

10

88.5

本発明方法を用いる被覆操作においては、普通亜鉛またはカドミウム表面を先づ化学的および/または物理的手段によつて洗浄して任意のグリース、汚れまたは酸化物を除去するが、しかしこの処理は必ずしも必要としない。表面を水でゆすいだ後、この表面を本発明の水溶性酸性被覆溶液で処理する。処理は吹付、ブラッシング、浸漬、ローラーコーティング、逆転ローラーコーティングおよびフローコーティングの如き通常用いられている技術により任意に行うことができる。本発明の被覆組成物は、特に浸漬システムに有利である。

一般に、使用中本発明の被覆溶液のpHは約1~約4、好ましくは約1~2の範囲にする。常に形成した三価クロム塩(例えば塩化クロム)から生成した溶液、または六価クロムを二酸化硫黄の如きある種の還元剤で還元して生成した溶液はすでに酸性で青色溶液になる。緑色溶液の生成においては、濃厚溶液のpHをアルカリ試薬を添加して調節する必要がある。かかる試薬としては例えば水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを示すことができる。

被覆溶液を金属表面に被着する温度は、通常約10~50℃、好ましくは約20~35℃の範囲にする。被着を浸漬によつて行う場合には、浸漬時間を約10~約30秒、好しくは約10秒にする。所望の仕上を得るために付加時間長くする場合には、被覆組成物に1種または2種以上の成分を補充する必要がある。

クロム酸塩処理に次いで、金属表面を通常約50℃以下の温度で水ゆすぎし、次いで乾燥する。乾燥は常温または通常約65℃までの高温における空気吹込によつて行うことができる。

一般に、本発明の方法により亜鉛およびカドミウム表面に形成した加工被覆は透明な仕上被覆である。金属に魅力的な外観を付与される以外に、

本発明のクロム酸塩被覆は優れた耐腐食性およびペイント付着性が得られる。

次に、亜鉛表面に本発明の水溶性酸性組成物を被覆する方法を説明する例について記載する。

新しいめつき亜鉛パネルを上記例Aの溶液に約15~30秒間浸漬し、表面が青色を呈した。パネルを溶液から除去し、水ゆすぎし、常温で48時間にわたって乾燥した。乾燥パネルを5%中性塩噴霧環境に作用させて腐食状態を検査した。

比較の目的のために、同じ処理を次の被覆溶液上記例3の溶液および上記例4の溶液を用いて同じタイプの新しいめつき亜鉛パネルについて行った。処理パネルを同じ中性塩噴霧環境に作用させ、24時間後パネルの腐食状態を検査した。

これらの24時間中性塩噴霧試験の結果を次の表に示す。これらの結果から本発明の溶液によつて優れた耐腐食性が得られることがわかる。

塩噴霧腐食試験結果

浴	%強腐食率	%全腐食率
例3	15	70
例4	15	60
例A	10	25

同様に、新しいめつき亜鉛パネルを例BまたはCの溶液で被覆した場合にも、良好な耐腐食性が得られることを確めた。

また、上述する望ましい結果は多くのタイプの亜鉛めつきにわたりおよびクロム酸塩成分の広い操作範囲にわたって本発明の被覆組成物により得ることができる。このために、本発明の被覆組成物はアルカリ性非シアン化物タイプの亜鉛めつき溶液、アルカリ性非シアン化物亜鉛めつき溶液お

よび酸性亜鉛溶液により堆積した亜鉛めつきに用いることができる。

金属物品には、該物品を本発明の方法および組成物により処理した後、ペイント、ラッカー、ワニス、合成樹脂またはエナメルのような乾燥被覆または静電粉末塗装被覆を施す有機被覆組成物を被着することができる。かかる乾燥被覆としては、例えばアクリル、アルキド、エポキシ、フェノール、メラミンおよびポリビニルアルコール樹脂およびペイントを用いることができる。

かかる乾燥被覆組成物はブラッシング、噴霧、浸漬、ローラーコーティング、フローコーティング、静電引力または電気泳動の如き通常の技術によつて被着することができる。被覆物品は周囲温度または高い温度での空気乾燥、炉内でのベーキングまたは赤外線ランプ下でのベーキングにより乾燥被覆組成物に対して最適に適用できる手段によつて乾燥する。多くの場合、乾燥有機被覆組成物の乾燥皮膜は約0.1~約10ミル、しばしば0.3~約5ミルの厚さが得られる。

上述するところから明らかなように、本発明においてはプロセス流出物中の汚染物としての六価クロムを除去でき、また成分の添加に対する必要性を物品の視覚的外観から定めることができるから制御が容易であり、また堆積方法に関係なく殆んど大部分のタイプの亜鉛めつき上に同じクロム溶液を使用でき、また仕上げ外観の反復性が一定であり、また処理金属の良好なペイント付着性および良好な耐腐食性が得られる利点を有する。更に、これらの望ましい結果が過酸化物の如き酸化剤を必要としないので得ることができる。